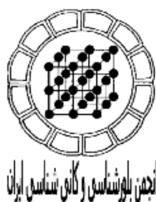
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارۀ اول، بهار ۱۴۰۲، از صفحۀ ۱۹۵ تا ۲۰۶



اثر جانشانی روی به‌جای منگنز بر ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات $LaMnO_3$

مریم نقوی، احمد قلی‌زاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۲۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۳۰)

چکیده: ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰،۰٫۰۵، ۰٫۱، ۰٫۱۵) با پراش‌سنج پرتو ایکس، طیف‌سنج‌های رامان و تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو X، و طیف‌سنج فرابنفش بررسی شد. نتایج ساختاری نشانگر یک گذار فاز ساختاری از لوزی رخ (گروه فضایی $R\bar{3}c$) به راست‌گوشه (گروه فضایی *Pbnm* I) است. منگنایت لانتانیم (LM) از امیدوار کننده‌ترین و کارآمدترین فوتوکاتالیزورها برای تخریب آلاینده‌های آلی است. برای تعیین عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوذرات $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$، اثر سه عامل مقدار کاتالیزور، pH محلول و زمان تابش بر تخریب محلول آبی متیل اورانژ (MO) و متیل بلو (MB) بررسی شد. $MnLa_{.9}Zn_{.1}O_3$ برای تخریب MO و MB زیر تابش نور خورشید توانایی فوتوکاتالیزوری بالاتری را نسبت به LM نشان داد. سازوکار احتمالی برای عملکرد فوتوکاتالیزوری بهتر نمونه‌ها مورد بحث قرار گرفت. نمونه $MnLa_{.9}Zn_{.1}O_3$ پس از شش چرخه تخریب MO و MB در شرایط یکسان، هیچ اتلاف قابل توجهی را نشان نداد.

واژه های کلیدی: *منگنایت لانتالیم؛ ویژگی‌های ریزساختاری؛ ویژگی‌های نوری؛ گذار فاز ساختاری؛ تخریب فوتوکاتالیزوری.*

مقدمه

پروسکایت‌های اکسیدی می‌توانند در هر یک از ساختارهای مکعبی، چارگوشی، راست‌گوشی و لوزی‌رخ شکل بگیرند [۲،۱]. $LaMnO_3$ با ساختار مکعبی با گروه فضایی *Pm۳m* یک پادفرومغناطیس است. لانتانیم مرکز یاخته مکعبی و منگنز مرکز هشت‌وجهی در برگرفته شده با شش یون اکسیژن را اشغال می‌کنند [۳]. وقتی La یا Mn با عناصر دیگر جایگزین شوند ماده یک گذار فلز-عایق را نشان می‌دهد [۴]. به دلیل ویژگی‌های بی‌مانند الکترونیکی، تحرک اکسیژن خوب و سرعت شارژ و تخلیه بالا، این ترکیب به عنوان ماده الکترود برای ابر-خازن به‌طور گسترده به کار می‌رود [۵].

اثر روش‌های ساخت بر ویژگی‌های ریزساختاری و فوتوکاتالیزوری $LaMnO_3$ بررسی شده است [۶-۹]. اغلب روش سل-ژل در ساخت نانوذرات کوچکتر با ویژگی فوتوکاتالیزوری خوب استفاده می‌شود. از بررسی‌هایی که در سال‌های اخیر روی منگنایت‌ها انجام شده است می‌توان به ذخیره‌سازی بار آنیونی از طریق پیوند اکسیژن در الکترودهای $LaMnO_3$[۱۰] و ساخت کامپوزیت‌های سه‌گانه $LaMnO_3$/RGO/PANI به عنوان یک الکترود کارآمد برای افزایش چگالی انرژی [۱۱]، اشاره کرد. $LaMnO_3$ دارای فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی در واکنش کاهشی- اکسایشی (ORR) است و از آنجا که این پروسکایت یک گیرنده الکترون و الماس یک ماده پشتیبان خاصیت مقاوم در برابر خوردگی است، کامپوزیت‌های الماس $LaMnO_3$ عملکرد ORR بهتری نسبت به $LaMnO_3$ دارند و فعالیت الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهند [۱۲].

پروسکایت $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به روش مخلوط مایع سنتز شده است [۱۳]. برازش الگوهای پراش پرتو X آن براساس روش ریتولد نشان دادند که اتم‌های منگنز و روی به طور تصادفی در جایگاه‌های هشت‌وجهی توزیع می‌شوند. با افزایش

*نویسنده مسئول، تلفن: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳)، نمابر: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳)، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.14.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.31.1.195]

x، حجم یاخته یکه افزایش می‌یابد که با تغییرات میانگین شعاع r_B همخوانی دارد. در پژوهشی دیگر [۱۴]، گزارش شده است که طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای ساختار ABO_3 دارای ۶ مد ارتعاشی MnO_6 است که مدهای u_3 و u_4 مدهای فعال IR هستند. با افزایش جانشانی Zn^{2+}، مد ارتعاشی کششی در صفحه افقی تقویت شده و به سمت عدد موج‌های کمی بالاتر منتقل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که Zn^{2+} در همسایگی هشت‌وجهی MnO_6، صفحه افقی هشت‌وجهی MnO_6 را کج می‌کند. در طیف رامان نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x=۰/۰۵ - ۰/۴)، قله‌های جذبی در حدود ۵۰۰ و ۶۱۵ cm^{-1} دیده شده‌اند که به ترتیب با مدهای ارتعاشی شی‌یان -تلر A_g و تنفسی B_g در صفحه افقی همخوانی دارند [۱۴]. با افزایش x عدد موج دو قله تغییر نمی‌کند، اما شدت آنها افزایش می‌یابد که این تقویت نشان دهنده واپیچش بیشتر هشت‌وجهی MnO_6 در صفحه افقی است.

در نمونه‌های $LaMn_{1-x}Ru_xO_3$، نوار ظرفیت به خوبی زیر پتانسیل اکسایش H_2O/O_2 قرار دارد که تولید اکسیژن را به طور مطلوبی ممکن می‌کند [۱۵]. کاهش گاف انرژی با افزایش جانشانی *Ru*، میزان جذب نور توسط فوتوکاتالیزور را افزایش داده به طوری که تخریب رنگ *MO* را در *pH*=۲/۵ به خوبی انجام می‌دهند. براساس گزارش‌ها، در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری چند فرآیند بر روند تخریب رنگ‌ها اثر دارند. *pH* یک عامل اساسی در چنین فرآیندهایی است که در آن با در نظرگرفتن نوع آلاینده رنگ، مقدار *pH* مناسب باید تنظیم شود. در پژوهشی دیگر [۱۶]، تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن بلو (*MB*) در محلول آبی با فوتوکاتالیست $La_{0.68}Ca_{0.32}MnO_3$ زیر نور مرئی انجام شد. در این پژوهش، سه لامپ ۴۰ وات به عنوان منبع نوری به فاصله ۵ *cm* از سطح محلول قرار داشتند و اثر *pH* در تخریب *MB* بررسی شد که بیش‌ترین کارایی نمونه‌ها در *pH*= ۵ بدست آمد. نتایج نشان داد که ۰/۰۷ *g/L* فوتوکاتالیزور تا ۷۰ درصد محلول آبی *MB* را در ۳۶۰ دقیقه تخریب می‌کند. هم‌چنین آزمون قابلیت استفاده دوباره از نمونه سنتز شده با بازیافت نمونه جامد نشان داد که این ماده می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیزوری خود را برای دست‌کم شش چرخه واکنش حفظ کند [۱۶].

در این کار، اثر جانشانی Zn^{2+} بر ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات منگنایت $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به طور جامع بررسی شده است. چنان که نتایج نشان می‌دهد، جانشانی یون‌های Zn^{2+} با شعاع یونی بسیار بزرگتر از Mn^{3+} اثر زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی منگنایت لانتالیم دارد. در این پژوهش، با تغییر پارامترهای مهم فوتوکاتالیزوری چون pH، مقدار فوتوکاتالیزور، زمان نوردهی و مقدار جانشانی، یک بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوذرات منگنایت $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به طور کامل بررسی شده‌اند.

روش‌های تجربی و مشخصه‌یابی

$LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰۰ = x)، با روش سیترات-نیترات تهیه شدند [۱۸،۱۷]. به این منظور، مقداری مناسب از نیترات لانتانیم شش‌آبه، نیترات منگنز شش-آبه، نیترات روی شش‌آبه و اسید سیتریک در کمترین مقدار آب یونزدایی شده حل شدند. پس از مخلوط کردن محلول همه نیترات‌ها با محلول اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱، آن‌ها را روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول همگن به دست آید. سپس ظرف به دست آمده را به مدت ۳ ساعت درون حمام آب گرم ۸۰oC نگه داشتیم. پس از آن برای کامل شدن فرآیند احتراق در دمای ۲۰ ^oC آن را به مدت ۱۶ ساعت در موره قرار دادیم و سرانجام برای کلسینه شدن به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵۰ ^oC قرار گرفت. نام اختصاری نمونه‌ها با افزایش جانشانی در جدول ۱ آورده شده‌اند.

الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها با پراش سنج Bruker AXS مدل D8 Advanced مجهز به لامپ Cu-Kα (۳۰kV و ۳۵ mA) با تابش به طول‌موج ۱/۵۴۰۴ Å و صافی نیکل در گستره‌ی زاویه‌ای °۸۰-۲۰ = 2θ و در دمای اتاق ثبت شد. تحلیل ساختاری نمونه ها از جمله تعیین دقیق ساختار بلوری و ثابت‌های شبکه با بسته نرم‌افزاری Fullprof انجام شد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) نمونه‌ها با دستگاه پرکین- المر مدل RXI، در گستره عدد موجی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1} ثبت شد. همچنین طیف رامان نمونه‌ها با دستگاه کانفوکال شرکت هوریبا ثبت شدند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر-میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 انجام شد و اندازه متوسط ذرات با نرم‌افزار particle محاسبه گردید. ویژگی‌های نوری و فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها براساس طیف جذبی (α) این نانوذرات ثبت شده با طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل ۴۸۰۲ UNICO بررسی شد. گاف انرژی نمونه‌ها براساس روش تاوک و از برونیابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به hν (انرژی فوتون) تاوک بدست آمدند [۱۹].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.14.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.31.1.195]

جدول ۱ نوع ساختار، گروه فضایی، ثابت‌های شبکه و حجم یاخته یکه تمامی نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$.

نمونه	نام اختصاری	ساختار-گروه فضایی	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	V/z	D (nm)
x = ۰٫۰۰	LM	$R\bar{3}c$ شش‌گوشی -	۵٫۵۰۰۲	.....	۱۳٫۳۶۶۰	۳۵۰٫۱۷۸	۵۸٫۳۶۳	۳۰٫۱۰
x = ۰٫۰۵	LMZ: 0.05	$R\bar{3}c$ -شش‌گوشی	۵٫۵۱۱۶	.....	۱۳٫۳۴۷۴	۳۵۱٫۱۴۲	۵۸٫۵۲۳	۲۹٫۷۴
x = ۰٫۱۰	LMZ: 0.1	راست‌گوشه- *Pbnm* I	۵٫۵۱۵۵	۵٫۴۷۸۱	۷٫۸۵۵۸	۲۳۷٫۳۵۸	۵۹٫۳۳۹	۲۸٫۶۱
x = ۰٫۱۵	LMZ: 0.15	راست‌گوشه- *Pbnm* I	۵٫۵۲۰۲	۵٫۴۸۳۳	۷٫۸۸۴۴	۲۳۸٫۶۵۲	۵۹٫۶۶۳	۲۶٫۴۱

بحث و بررسی

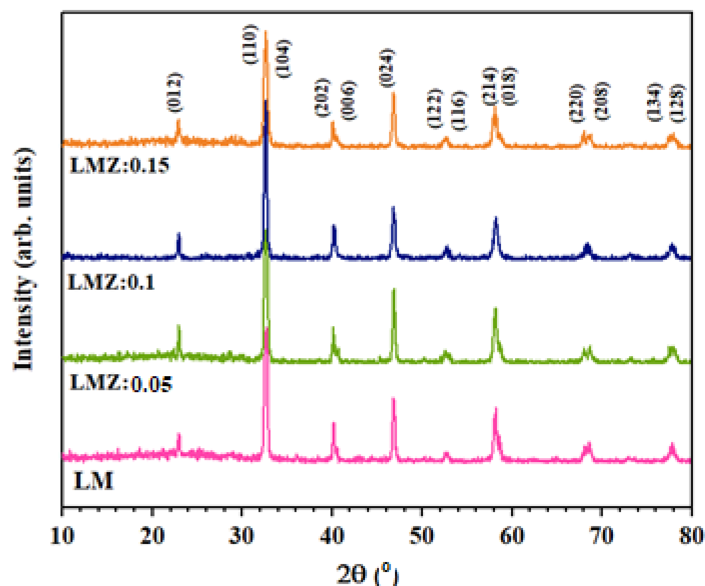
ویژگی‌های ریزساختاری

الگـوی پـراش پرتـوی ایکـس نمونـه‌هـای $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (۰٫۱۵، ۰٫۱، ۰٫۰۵، ۰٫۰= x) در شـکل ۱ نشـان داده شـده اسـت. قله‌های دیده شـده در ۲۳، ۳۳، ۴۱، ۴۷، ۵۹ و ۷۹ ^{o} بـرای هـر نمونه نشانه تشکیل یک فاز خالص پروسکایت منگنایت لانتانیم است [۴، ۲۰].

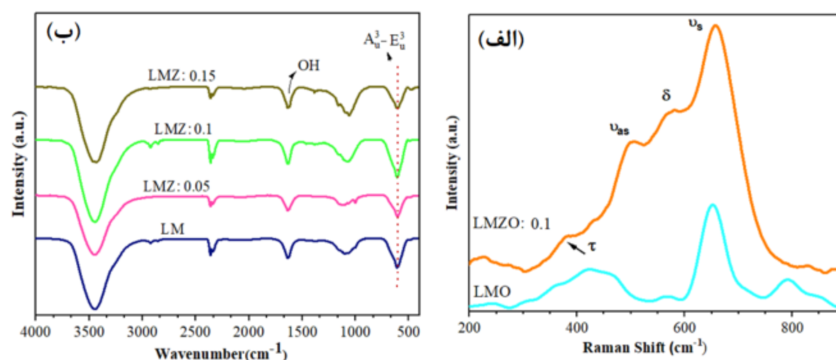
برای تعیین دقیق نوع ساختار بلوری و ثابت‌های شـبکه ای نمونه‌ها با جانشانی Zn، الگوهای پراش پرتو X به روش ریتولـد با نرم‌افزار Fullprof برازش شدند. مقادیر ثابـت‌هـای شـبکه‌ای یاخته یکه ساختارهای شش‌گوشی و راست‌گوشی به دست آمده برای همه نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. دیده می‌شود کـه با جانشـانی یـون Zn^{2+} بـا شـعاع یـونی بـزرگ‌تـر (۰٫۷۴۵ Å =$r_{CN:۶}$) به‌جای یون Mn^{3+} (۰٫۶۵ Å= $r_{CN:۶}$) در جایگاه هشت وجهی با عدد هم‌آرایی ۶، حجم یاخته $LaMnO_۳$ افزایش مـی-یابد [۲۱]. همچنین از داده‌های جـدول مشـخص اسـت کـه بـا افزایش جانشانی به‌دلیل کاهش عامل انحراف (t) از مقدار یـک، یک گذار فاز ساختاری از ساختار تقارن بالاتـر شـش‌گوشـی بـا گروه فضایی $R\bar{3}c$ به ساختار تقارن پـایین‌تـر راسـت‌گوشـی بـا گروه فضایی *Pbnm* I دیده می‌شود که این بـرای ترکیـب‌هـای $LaTiO_۳$ و $LaGaO_۳$ نیز گزارش شده است [۲۲].

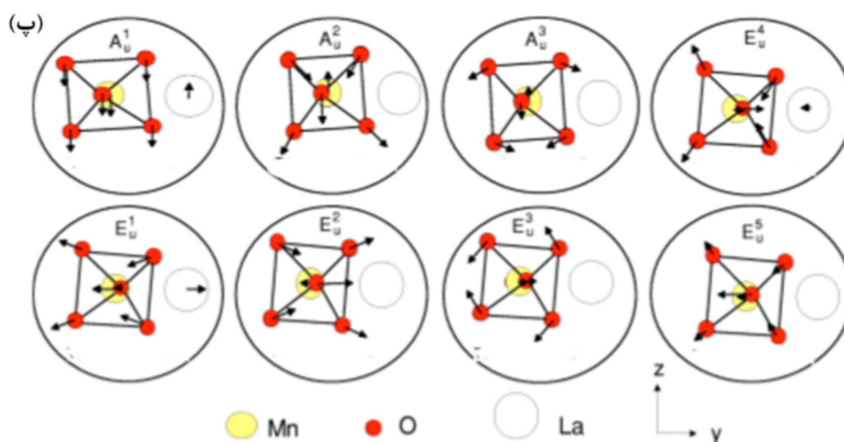
شکل‌های ۲ الف و ب به ترتیب طیف رامان و طیـف FTIR نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ را نشـان مـی‌دهـد. طیـف‌سـنجی رامان در درک تقارن بلور، تغییـر شـکل سـاختاری و همچنـین وابستگی آنها به مقادیر جانشانی مفید است. به طور کلی، تعداد بسامدهای مشخصه، تغییرات در بسامد، قطبش، پهنـا و شـدت قله‌های رامان به‌ترتیب به نوع ترکیـب، مقـدار و حالـت کـرنش شبکه یا تخلخل نمونه‌ها، تقارن و سمت‌گیـری بلـوری، کیفیـت بلور (مقدار تغییرشکل ناکشسان) و مقدار ماده بـه کـار رفتـه و همچنین تغییر پهنای قله به عامل‌های خارجی بسـیاری چـون میـزان حـذف گرمـا از نمونـه و رطوبـت محـیط بسـتگی دارد [۲۳،۲۴]. براساس بررسی‌های گذشـته ارتعـاش‌هـای شـبکه‌ای برای ساختار بلورنگاری، تحلیل گروه عاملی لوزی‌رخ $LaMnO_۳$ (LM) ۵ مد فعال رامان در حالی فاز راست‌گوشـی LM تعـداد ۲۴ فونون فعال رامان را نشان می‌دهد. افزایش مدهای فونون از ۵ به ۲۴ با تبدیل ساختار لوزی‌رخ به راست‌گوشی ناشی از سـه اثر است: پایین آمدن تقارن بلوری، جابه‌جایی اتمهای اکسـیژن به جایگاه تقارن پایین از صفحه La، که ۶ ارتعاش فعـال رامـان جدید معرفی می‌کند و دو برابر شدن یاخته یکه که حالـت‌هـای مرز منطقه سـاختار لـوزی‌رخ بـه حالـت‌هـای مرکـز منطقـه از ساختار راست‌گوشی که به موجب آن ۹ مد دیگر فعال می‌شـود [۲۵]. همچنین ساختار راست‌گوشه را می‌تـوان بـا دو چـرخش پی در پی از هشت‌وجهی $MnO_۶$ پیرامون راسـتاهـای سـاختار مکعبـی بدسـت آورد [۲۶]. در فـاز لـوزی‌رخ $R\bar{3}c$، در مرکـز منطقه ۳۰ مد وجود دارند که در میان آن‌ها، ۵ مد فعال رامـان، ۸ مد فعال IR و بقیـه مـدهـای خـاموش غیرفعـال هسـتند. از ساختار لوزی‌رخ بـا چـرخش هشـت‌وجهـی $MnO_۶$ در خـلاف راستای [۱۱۱] می‌توان سـاختار مکعبـی مـی‌تـوان بدسـت‌آورد [۲۲،۲۶]. یکی از دلایل احتمالی تغییر شکل شبکه شعاع یـونی متوسط عنصر جایگـاه A اسـت کـه بـا عامـل انحـراف کنتـرل می‌شود. برای عامل انحراف نزدیـک بـه ۱، سـاختار پروسـکایت مکعبی می‌شود. افزون بر این، با کاهش شعاع r_A، عامل انحـراف با کوچکتر شدن زاویه پیوند منگنـز-اکسـیژن از °۱۸۰، کـاهش یافته و سـاختار شـبکه از مکعبـی بـه لـوزی‌رخ (۰٫۹۶< t <۱) تغییر می‌یابد. در ادامه با کاهش بیشتر عامـل انحـراف، سـاختار شبکه از لوزی‌رخ به راست‌گوشی (۰٫۹۶> t) تبدیل می‌شود، که از واپیچش بیشتر هشت‌وجهی ایجاد می گردد. به هر حـال، بـا افزایش جانشانی Zn^{2+} به‌جای کاتیون‌هایی Mn^{3+}، بـرای حفـظ خنثایی بار در ساختار منگنایت لانتالیم نیاز است که مقداری از یونهای Mn^{3+} تبدیل به Mn^{4+} شود. بنابراین نسـبت Mn^{4+} بـه

Mn^{3+} افزایش می‌یابد که وجود کاتیون‌هایی Mn^{4+} با شعاعی یونی کوچکتر از Mn^{3+} در مرکز هشت‌وجهی MnO_6 پروسکایت ABO_3 سبب ایجاد یک واپیچش هشت‌وجهی MnO_6 و در نتیجه گذار فاز ساختاری از لوزی رخ به راستگوشی می‌شود [۲۳].



شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های پروسکایت $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰،۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵).





شکل ۲ (الف) طیف رامان $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰، ۰/۱)، (ب) طیف FTIR نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰،۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵)، (پ) الگوی جابجایی یونی مدهای فعال Au و Eu در سیستم پروسکایت $LaMnO_3$.

در ناحیه طیفی فروسرخ، جذب نور به وسیله یک ماده ناشی از برهم‌کنش‌های میان ارتعاش‌های پیوند شیمیایی نمونه و تابش نور است. در اینجا برای بررسی تغییرات ساختاری، شکل‌گیری فازهای بلوری و قدرت پیوند عناصر در مکان‌های A و B در پروسکایت‌های ABO_3 از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. طیف جذب فروسرخ در پروسکایت‌ها به تغییر شکل هشت‌وجهی MnO_6 پروسکایت ABO_3 وابسته است. عامل انحراف نشان‌دهنده‌ی میزان تغییر شکل پروسکایت‌ها از حالت مکعبی است. در پروسکایت ABO_3، جانشانی اتم‌های مهمان در جایگاه‌های A و B ویژگی‌های ارتعاشی اتم‌های میزبان را تغییر می‌دهد. شکل ۲پ طرح‌واره‌ای از مدهای ارتعاشی ساختار $LaMnO_3$ را نشان می‌دهد. در طیف فروسرخ، ۸ مد فعال ($3A_{2u}$ +۵Eu) وجود دارد. مد فعال A_u^1 در بسامدهای پایین در گستره‌ی cm^{-1} ۱۹۲-۱۵۲ رخ می‌دهد که مربوط به ارتعاش خمشی یون‌های لانتانیم در طول محور Z و هشت‌وجهی‌های MnO_6 در طول محور Y است. این مد ارتعاشی نسبت به تغییر شکل ساختار لوزی‌رخ حساس است. مد E_u^1 ناشی از ارتعاش یون‌های لانتانیم و هشت‌وجهی‌های MnO_6 در خلاف جهت هم است. مدهای ارتعاشی A_u^2 و E_u^2 که در گستره‌ی عدد موج cm^{-1} ۴۸۸-۳۱۰ رخ می‌دهند مربوط به ارتعاش خمشی Mn-O بوده که حساس به گذارهای فاز ساختاری هستند. مدهای A_u^3 و E_u^3 ارتعاش کششی زاویه M-O را در گستره‌ی عدد موج cm^{-1} ۶۲۰-۵۱۰ نشان می‌دهد. مد E_u^4 ارتعاش پیچشی اکسیژن در هشت‌وجهی را نشان می‌دهد که در پروسکایت‌های مکعبی و لوزی‌رخ ناپدید می‌شود. سرانجام مد آخر E_u^5 نشانگر حرکت یون‌های Mn است. پهن شدن قله‌ها در بسامدهای بالا مربوط به تغییر شکل یان تلر است [۲۷].

طیف رامان دو نمونه $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰ و ۰٫۱) در گستره‌ی بسامدی cm^{-1} ۹۰۰-۲۰۰ در شکل ۲ الف نشان داده شده است. در طیف رامان نمونه LM، قله‌هایی بلند در حدود ۴۲۱ (υ_{as}) و cm^{-1} ۶۵۱ (υ_s) دیده می‌شود که براساس گزارش‌ها [۲۰ و ۲۵-۲۶]، این مدها را می‌توان به فونون‌های فاز لوزی‌رخ نسبت داد. در طیف رامان نمونه LMZ:0.1، مد کششی متقارن (υ_s) در حدود cm^{-1} ۶۵۷ قرار دارد. دو مد در بسامدهای cm^{-1} ۵۸۱ و (δ) ۵۰۸ با قله cm^{-1} ۶۵۷ ترکیب می‌شوند و مد کج‌شدگی (τ) در بسامد cm^{-1} ۳۸۱ ظاهر می‌شود [۲۶-۲۸]. با جانشانی Zn در جایگاه Mn و کاهش غلظت منگنز، بسامد و شدت قله‌های رامان افزایش می‌یابد. از تغییر شدت قله‌های رامان می‌توان نتیجه گرفت که حضور Zn^{2+} نزدیک هشت‌وجهی MnO_6 سبب کج‌شدگی صفحه افقی آن می‌شود. تغییر در موقعیت قله‌های رامان مربوط به ارتعاش‌های کششی Mn-O و Mn-O-Mn مرتبط است که تغییر ساختار از فاز لوزی‌رخ به راستگوشی را توجیه می‌کند [۲۸-۲۳]. پهن‌شدگی قله‌ی کششی ممکن است ناشی از تغییر شکل ناکشسان دو ارتعاش کششی Mn(Zn)–O و ارتعاش‌های کششی Mn(Zn)-O در هشت‌وجهی $Mn(Zn)O_6$ باشد [۲۸].

طیف فروسرخ نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (۰٫۱۵، ۰٫۱، ۰٫۰۵، x =۰) در گستره‌ی بسامدی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ در شکل ۲ ب نشان داده شده است. یک قله جذب نمونه LM در cm^{-1} ۶۰۴ [۲۰] مربوط به مد ارتعاش کششی A_u^3 و E_u^3 مشخصه فلز-اکسیژن (Mn-O) ساختار پروسکایت است [۲۹]. یون‌های سیترات به عنوان عامل توزیع کننده عمل کرده و طی سنتز نمونه‌ها، با کنترل رشد ذرات باعث یکنواختی در اندازه و شکل نانوذرات می‌شوند. قله‌ی دیده شده در cm^{-1} ۱۶۳۸ نشاندهنده کشش متقارن OH از گروه اسید سیتریک COOH است که می‌تواند پیوند اسید سیتریک به سطح نانوذرات را تأیید کند [۳۱،۳۰].

شکل ۳ تصاویر ریخت‌شناسی و همچنین نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی x (EDS) دو نمونه $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰، ۰٫۱) را نشان می‌دهد. ریختار نمونه $LaMnO_3$ شامل توزیع یکنواختی از ذرات تقریبا کروی است که با جانشانی Zn، تخلخل سطحی نیز ایجاد می‌شود. مقدار میانگین نانوذرات بدست آمده با استفاده از رسم توزیع اندازه ذرات و برازش با تابع توزیع لگاریتمی-نرمال در هر تصویر داده‌شده است. این مقادیر بزرگ‌تر از اندازه بلورک به دست آمده از داده‌های پراش پرتو X و رابطه شرر هستند که نشان می‌دهد که هر ذره از چند بلورک تشکیل شده است. براساس نتایج به دست آمده، اندازه بلورک و اندازه ذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} کاهش می یابد. دلایل متعددی برای کاهش اندازه ذرات می‌توان پیشنهاد کرد؛ نخست، تفاوت زیاد بین شعاع‌های یونی Zn^{2+} ($r_{CN:6}$ =۰٫۷۴۵ Å) و Mn^{3+} ($r_{CN:6}$= ۰٫۶۵ Å) باعث ایجاد تنش ها و نقص هایی در شبکه LM می‌شود که از رشد بیشتر ذرات جلوگیری می‌کند. دوم، از آنجا که

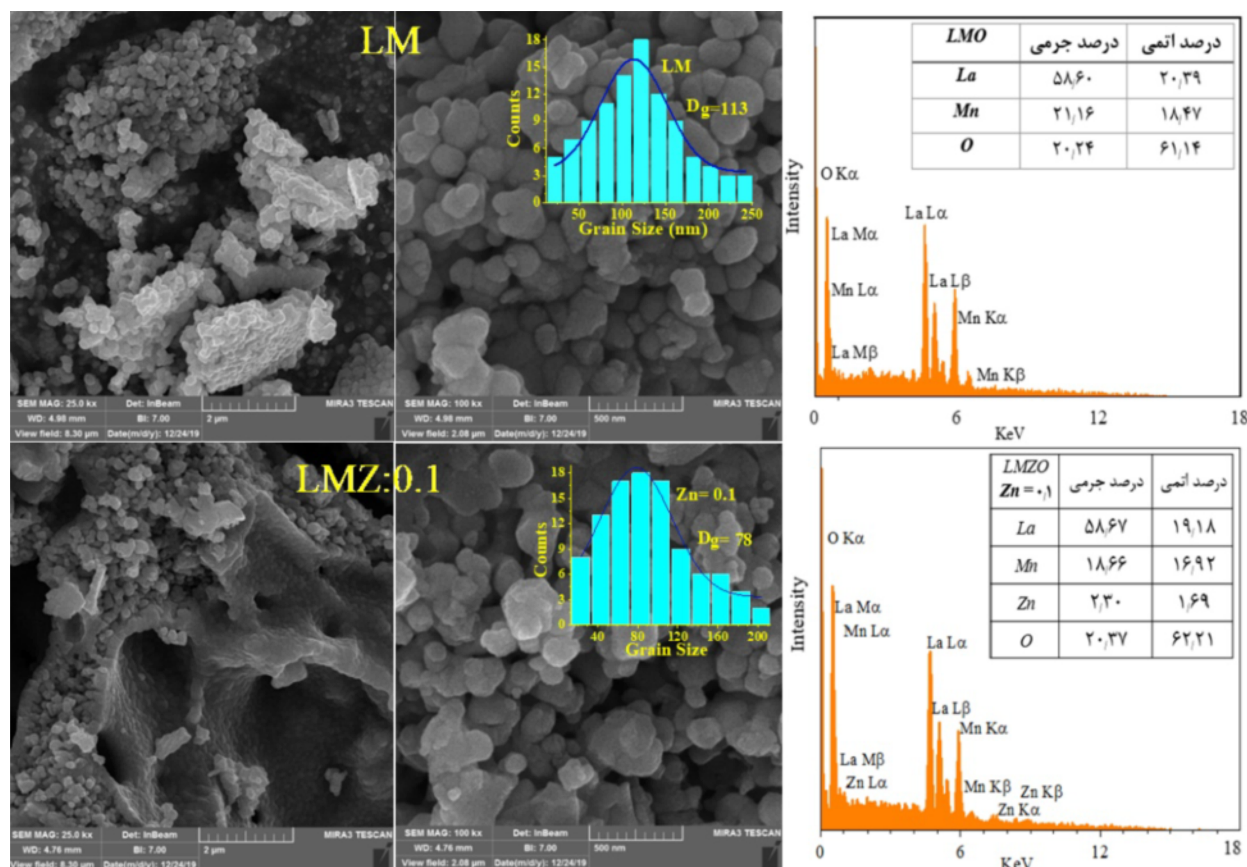
پیوند Zn-O قوی‌تر از پیوند Mn-O است (الکترونکشسانی Zn کمی بیشتر از Mn است)، جایگزینی یون غیرمغناطیسی Zn^{2+} به‌جای Mn^{3+} در LM منجر به کاهش غلظت تهیجاهای اکسیژن و در نتیجه حرکت کمتر آنها بین ذرات شده که این موجب کاهش اندازه ذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} می‌شود [۱۷]. سوم، مقادیر اسید سیتریک در نمونه‌ها با بمباران ذرات می‌تواند به تشکیل نانوذرات کوچکتر LM کمک کند [۳۲]. نتایج تحلیل طیف‌های EDS در سمت راست شکل ۳ آورده شده است. حضور فقط قله‌های مربوط به عناصر Mn، Zn، O و La در این طیف‌ها و همچنین همخوانی داده‌های تحلیلی EDS در مورد درصد اتمی و درصد وزنی این عناصر در نمونه‌ها بیانگر ساخت موفق نانوذرات لانتانیم منگنایت است.

ویژگی‌های نوری

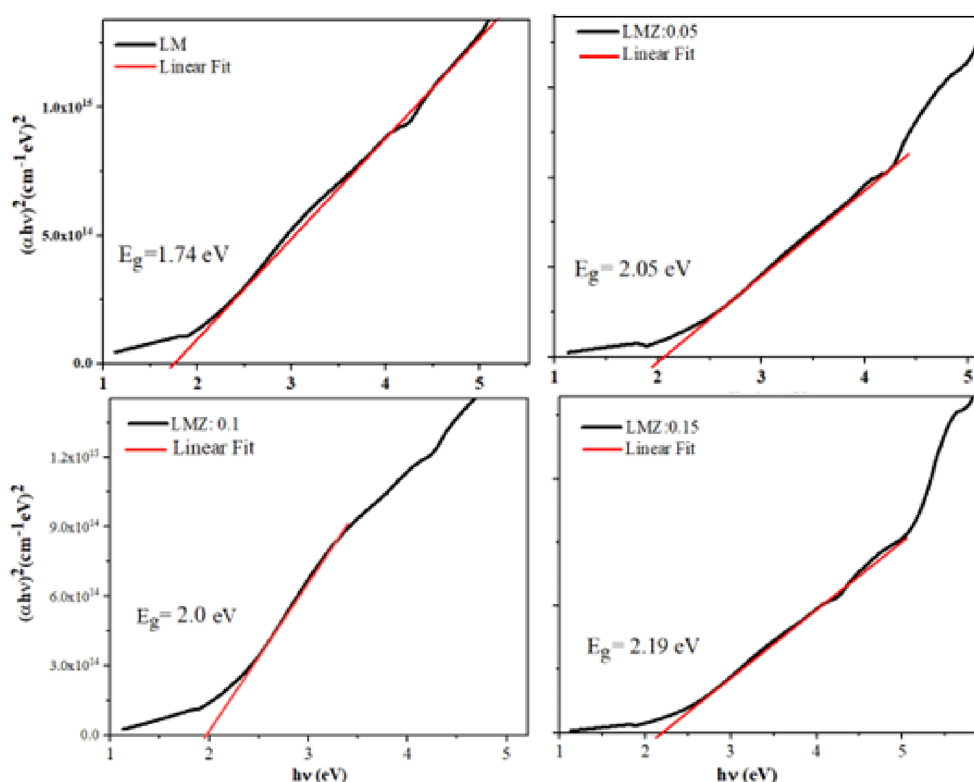
گاف انرژی (Eg) نمونه‌ها براساس منحنی جذب (*A*) آن‌ها و با استفاده از رابطه تاوک برآورد شد [۱۹]:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (۱)$$

که در آن، $h\nu$ انرژی فوتون (برحسب الکترون ولت)، α ضریب جذب و B یک ثابت است. n برای گذار مستقیم برابر با ۲ و برای گذار غیرمستقیم برابر با ۱/۲ است. از آنجا که گاف انرژی نمونه‌های این پژوهش مستقیم هستند، مقادیر گاف انرژی نمونه ها از برونیابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ با محور $h\nu$ بدست آمد. چنان که در شکل ۴ دیده می‌شود، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} به‌جای Mn^{3+} افزایش می‌یابد. براساس گزارش‌های پیشین، دلایل مختلفی باعث تغییر اندازه گاف انرژی می‌شوند: ۱- اندازه ذرات، ۲- غلظت آلایش [۳۳]، ۳- تغییر شکل بلوری یان-تلر، ۴- نظم مغناطیسی [۳۴]، ۵- چگالی الکترون-حفره، ۶- اختلاف الکترونکشانی اتم جانشانی [۳۵]، ۷- اثر تعداد الکترونهای رسانش بر پایه معادله برشتاین-موس (B-M) و ۸- طول پیوند (سه نوع مد کششی هشت‌وجهی بر طول پیوند اثر می‌گذارند) [۱۵].



شکل ۳ تصاویر FESEM در دو مقیاس ۵۰۰ nm، و ۲ µm و نتایج EDS دو نمونه $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰، ۰/۱).



شکل ۴ منحنی $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰،۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵).

در این پژوهش، اندازه ذرات نمی‌تواند دلیل تغییر اندازه گاف انرژی باشد، زیرا اندازه نانوذرات به اندازه‌ای نیست که پدیده محدودیت کوانتومی رخ دهد؛ این پدیده در مورد نانوذرات کوچکتر از ۱۰ نانومتر معتبر است. براساس گزارش‌های پیشین، نوار ظرفیت LM از اربیتال O-۲p، در حالی که نوار رسانش آن از اربیتال Mn-۳d تشکیل شده است، در نتیجه گاف انرژی LM در بین اربیتال‌های ۲p و ۳d تغییر می‌کند [۳۵-۳۷]. بین اربیتال‌های d فلز منگنز و اربیتال‌های ۲pاکسیژن به دلیل نزدیکی انرژی و هم‌پوشی مکانی هیبریدشدگی رخ می‌هد. افزایش الکترونکشانی فلز باعث افزایش میزان هیبریدشدگی آن و اکسیژن با تغییر مکان اربیتال d فلز و اوربیتال ۲p اکسیژن در انرژی نزدیک‌تر می‌شود. قدرت هیبریدشدگی ویژگی‌های الکترونیکی این مواد را کنترل می‌کند. از آنجا که الکترونکشانی Zn کمی بیشتر از Mn است، انتظار نمی‌رود که جانشانی Zn به‌جای Mn اثر چندانی بر گاف نواری داشته باشد [۳۵]. به هر حال، افزایش گاف انرژی را می‌توان به اثر نوار B-M و تغییر شکل یان- تلر مشاهده شده با جانشانی Zn نسبت داد. در صورتی که سطح آلایش از حد مشخصی فراتر رود، که بتواند همه حالت‌های قابل دسترس زیر نوار رسانش را پر کند، سطح فرمی به انرژی بالاتر منتقل شده و باعث افزایش گاف انرژی این نمونه می‌شود [۱۵].

ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری

متیل اورانژ (MO) و متیل بلو (MB) در شرایط خنثی (pH=۷) ماده‌های رنگی بسیار پایدار هستند و با مقدار کمی از آنها در آب، تخریب یا بی‌رنگ کردن آنها سخت است [۱۶]. pH عامل مهمی در کنترل جذب سطحی انواع جامد است. اثر pHهای مختلف در جذب ۱۰ ppmاز محلول‌های آبی MO و MB نمونه LM بررسی شد که نتایج در شکل ۵ الف نشان داده شده است. با اندازه‌گیری منحنی‌های جذب UV-Vis، بیشترین جذب مشخصه محلول‌های آبی MB و MO به ترتیب در طول موجهای ۶۰۱ و ۵۰۸ نانومتر دیده شد. به هر حال، بیش‌ترین جذب محلول‌های آبی MB و MO به ترتیب در pH=۲ و pH=۳/۰۴ بدست آمد.

تخریب محلول‌های MO با pH=۲ و MB با pH=۳/۰۴ با

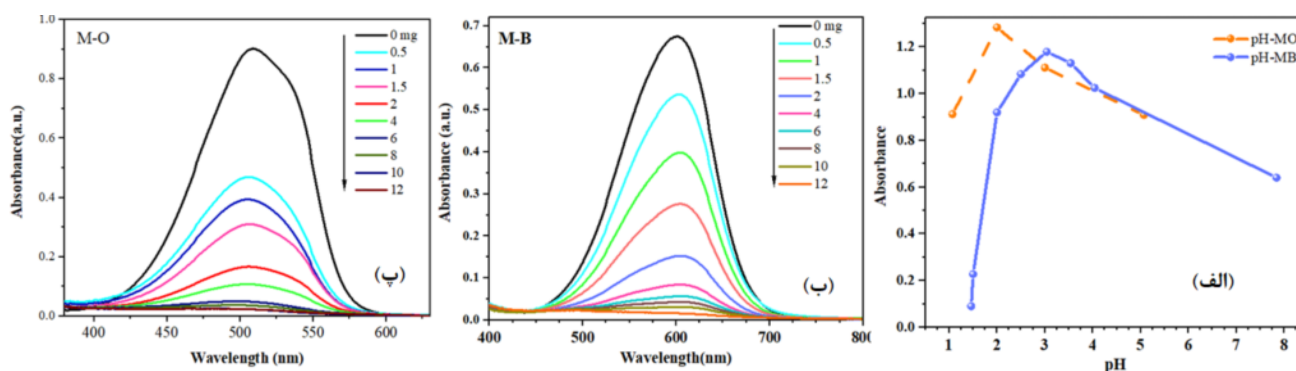
[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.14.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.31.1.195]

افـزودن مقـدارهای مختلـف ۱۲ ،۱۰ ،۸ ،۶ ،۴ ،۲ ،۱/۵ ،۱ ،۰/۵ میلی‌گرم از نمونه پایه LM زیر تابش نـور مرئـی بررسـی شـد. چنان که در شکل‌های ۵ ب و پ دیده می‌شود با افزایش مقدار نمونه، تخریب رنگ MB و MO افزایش می‌یابد. البته، با توجـه به منحنی‌های جذب در این شکل‌ها، با افزایش مقدار کاتالیزور، در مقدارهای ۱۲ تـا ۶ میلـی‌گـرم اخـتلاف چنـدانی در میـزان تخریب محلول‌های آبی MB و MO دیده نشده اسـت، از ایـن رو ۶ میلـی‌گـرم بـه عنـوان مقـدار مطلـوب بـرای کاتـالیزور در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

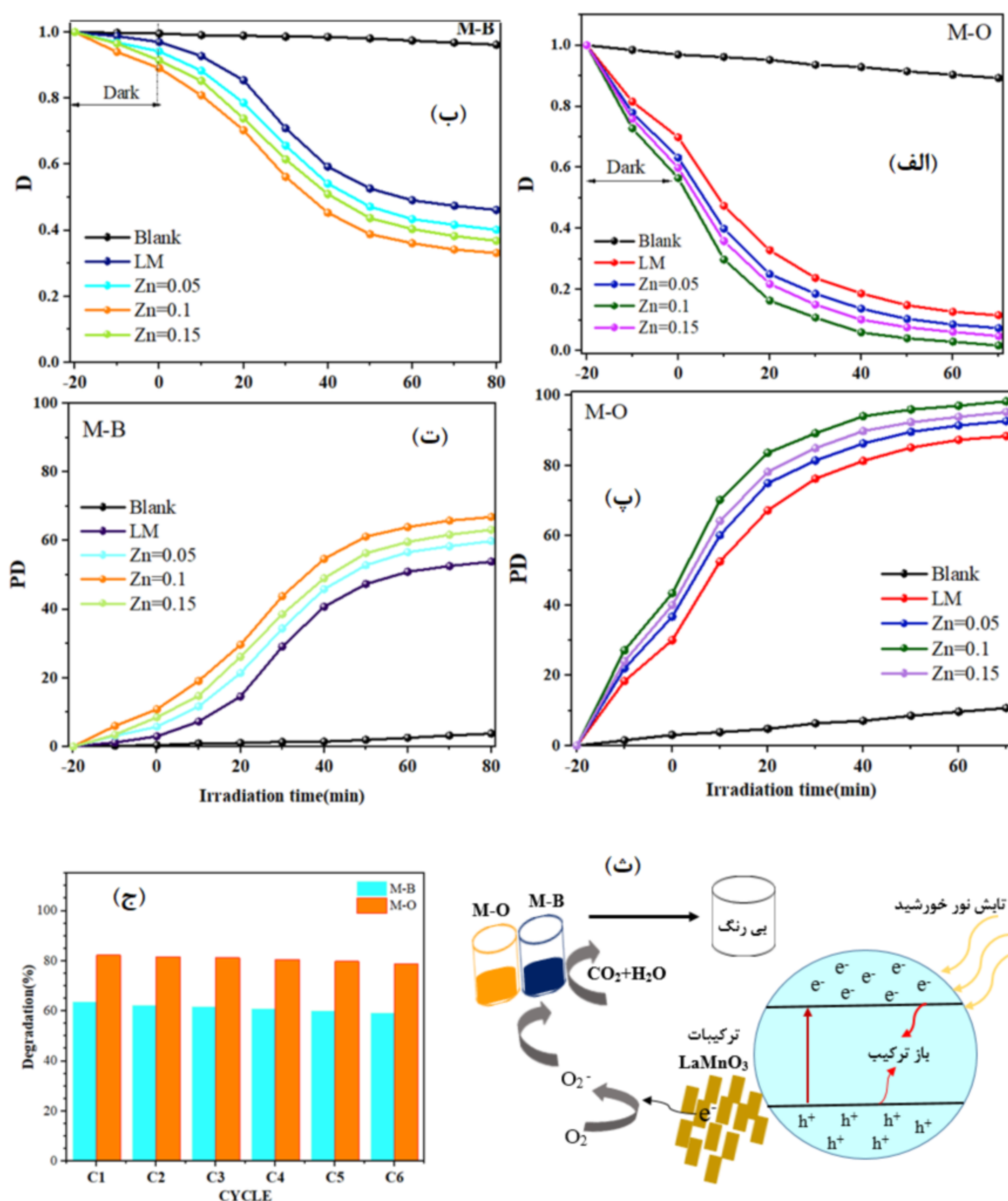
شکل‌های ۶ الف و ب، تخریب رنگ D (نسبت غلظت باقی‌مانده C_t به غلظت اولیه C_0 در واحد زمان) برای محلـول‌هـای آبـی MB و MO توسـط نمونـه‌هـای $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (۰/۱۵، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰=x) را نشان می‌دهد. همه‌ی نمونه‌هـا در شـرایط یکسان بررسی شده‌اند. کاتالیزور موجود در محلول رنگـی در دو گستره زمـانی ۱۰ دقیقـه‌ای در تـاریکی هـم‌زده شـده و تغییـر غلظت در نبود تابش نور خورشید سـنجیده شـد. بـا توجـه بـه شکل، فرآیند تخریب در تاریکی عملکرد قابل قبولی داشت، امـا نمونه‌ها تخریب بهتری را در حضور نور خورشید از خـود نشـان دادند. به بیـان دیگـر، فعالیـت پروسـکایت LM و جانشـانی در جایگاه Mn آن برای تخریب رنگ MB و MO مسیری فعـال و مناسب برای نور است.

شکل‌های ۶پ و ت نشان می دهند کـه بـا افـزایش مقـدار جانشـانی Zn، کوچـک شـدن انـدازه ذرات و افـزایش تخلخـل، تخریب محلول‌های آبی MB و MO نیز افزایش مـی‌یابـد، بـه‌طوری که نمونه LMZ: 0.1 در مقایسه بـا سـایر نمونـه‌هـا بـه سرعت تخریب می‌کند. به هر حال، گـذار فـاز سـاختاری دیـده شده در نمونه LMZ: 0.1 و احتمـال حضـور همزمـان دو فـاز لوزی‌رخ و راستگوشی به افزایش درصد تخریب این نمونه نسبت به نمونه LMZ: 0.15 کمک می‌کند [۱۷]. سـاختار متخلخـل با سطح موثر خوب مسئول جذب بـیش‌تـر مولکـول‌هـای رنـگ است و با ارائه مکان‌های واکنش بیش‌تر، میزان واکنش با بـازده را افزایش می‌دهد و این برای هر دو مدل آلاینـده MB و MO صادق است.

سه فرآیند جذب مولکول‌هـای رنـگ، جـذب نـور مرئـی و سـازوکار انتقـال و جداسـازی بـار نقـش مهمـی در واکـنش فوتوکاتـالیزوری دارنـد [۳۷]. بـرای درک سـازوکار فعالیـت فوتوکاتالیزوری، تعامل بـین ذرات رنـگ MO و MB زیـر نـور خورشید با توجه به شکل ۶ ث بررسی شد. در سیستم واکـنش برای تخریب، انرژی نور بیش‌تر از انـرژی آسـتانه اسـت. جـذب تابش توسط نمونه LM باعث تحریـک الکتـرون‌هـا مـی‌شـود. الکترون برانگیخته شده از نوار ظرفیت به نوار رسانش رفته و در نوار ظرفیت حفره ایجاد می‌شود. حفره‌های تولید شـده در نـوار ظرفیت فوری با مولکول‌های رنگ اکسید شده یا توسط گـروه-های هیدروکسیل سطحی، یعنی با H_2O یا OH^- جـذب مـی-شوند تـا رادیکـال‌هـای هیدورکسـیل $OH^•$ تولیـد کننـد. ایـن رادیکال‌های $OH^•$ بیشـتر مسـئول تجزیـه و تغییـر رنـگ آلـی هستند [۱۶ و ۳۷]. الکترون‌های تحریک‌شده در نوار رسانش بـا O_2 جذب شده در سطح فوتوکاتالیزور جذب واکنش می‌دهند تا رادیکال ابراکسید ($O^{•-}$) شکل گیرد.



شکل ۵ (الف) اثر pH بر جذب MO و MB، (ب) منحنی اثر مقدار فوتوکاتالیزور بر جذب MO و (پ) MB نمونه LM .



شکل ۶ (الف) و (ب) منحنی‌های تخریب، (پ) و (ت) منحنی‌های درصد تخریب محلول‌های آبی MB و MO نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (x =۰،۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵) ، (ث) طرحواره‌ای از سازوکار پیشنهادی برای تخریب فوتوکاتالیزوری و (ج) چرخه‌ی مصرف نمونه LMZ: 0.1 در تخریب دو رنگ MB و MO .

عملکرد پایداری و قابلیت استفاده دوباره فوتوکاتالیزورها از نظر کاربردهای اقتصادی و عملی مهم هستند [۱۶]. قابلیت استفاده دوباره نمونه‌های سنتز شده با بازیافت نمونه جامد پس از تخریب فوتوکاتالیزور مولکول‌های MB و MO زیر تابش نور مرئی بررسی شد. نانوذرات پروسکایت استفاده شده در یک چرخه کامل تخریب فوتوکاتالیزوری محلول های آبی با دستگاه فرامرکزگریزی بازیافت شدند. نمونه‌ها پس از هر بار جمع‌آوری با مقدار مناسب آب یونزدایی شده شسته شدند. با شرایطی که گفته شد، در هر مرحله فعالیت فوتوکاتالیزور نمونه جامد بررسی شد. شکل ۶ ج نشان می‌دهد که این ماده می‌تواند

فعالیت فوتوکاتالیزوری خود را برای ۶ چرخه واکنش حفظ کند.

برداشت

ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ تهیه شده به روش سیترات-نیترات بررسی شد. الگوهای XRD نمونه‌ها نشانگر تشکیل یک سیستم پروسکایت منگنایت لانتانیم بدون حضور فاز ناخالصی هستند. حضور یون‌های Zn^{2+} به‌جای Mn^{3+} سبب کج‌شدگی صفحه افقی هشت‌وجهی MnO_6 می‌شود که گذار ساختاری از فاز لوزی‌رخ به راستگوشی را توجیه می‌کند. تصاویر SEM نمونه‌ها گویای افزایش میزان تخلخل و کاهش اندازه نانوذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} است. جابه‌جایی و افزایش تعداد مدهای ارتعاشی در طیف رامان نمونه‌ها این گذار فاز ساختاری را توضیح می‌دهند. افزایش گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} را می‌توان به اثر نوار B-M و تغییر شکل یان- تلر دیده شده نسبت داد. افزایش درصد تخریب نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} را می‌توان به گذار فاز ساختاری دیده شده و افزایش تخلخل ربط داد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه دامغان برای انجام این کار تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] J. B.Goodenough, I. Kazeminezhad, "*Colssal Magnetorestance in $La_{1-x}A_xMnO_3$ Perovskites*." Aust. J. Phys, (1999).

[2] A. Gholizadeh, "*The effects of A/B-site substitution on structural, redox and catalytic properties of lanthanum ferrite nanoparticles*." Journal of Materials Research and Technology 8 (2019) 457-466.

[3] Mo, H., Nan, H., Lang, X., Liu, S., Qiao, L., Hu, X., & Tian, H. "*Influence of calcium doping on performance of LaMnO3 supercapacitors*." Ceramics International, 44 (2018) 9733-9741.

[4] Supelano, G. I., Barón-González, A. J., Santos, A. S., Ortíz, C., Gómez, J. A. M., & Vargas, C. A. P. "*Effect of Mg addition on LaMnO3 ceramic system*." Journal of materials research and technology 7 (2018) 77-81.

[5] Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. "*Anion charge storage through oxygen intercalation in $LaMnO_3$ perovskite pseudocapacitor electrodes*." Nature materials, 13(2014) 726.

[6] T. Raoofi, M.H. Ehsani, D. Sanavi khoshnood, "*Investigation of particle size effect on structural and magnetic properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ manganite*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 691-702.

[7] Ahmad Gholizadeh, "*Structural and magnetic investigations of $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) perovskite nano-particles*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 22 (2015) 599-606.

[8] Sh. Abarashi, N. Tajabor, M. Rezaei, M. Behdani, "*Synthesis of La0.7Ca0.3-x SrxMnO3 nano-crystallites by mechanical activation and study their microstructure and magnetotransport properties*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 18 (2010) 301-312.

[9] M. R. Alinejad, N. Tajabor, S. Masoomi, "*Effect of substitution of cobalt on crystal structure and magnetoresistance of La0.75Sr0.2Mn1-xCoxO3 compositions prepared by sol-gel technique*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 14 (2006) 413-430.

[10] Tian, H., Lang, X., Nan, H., An, P., Zhang, W., Hu, X., & Zhang, J. "*Nanosheet-assembled LaMnO3@ NiCo2O4 nanoarchitecture growth on Ni foam for high power density supercapacitors*." Electrochimica Acta. (2019) 318 (2019) 651-659.

[11] Shafi, P. M., Ganesh, V., & Bose, A. C. "*LaMnO3/RGO/PANI Ternary Nanocomposites for Supercapacitor Electrode Application and Their Outstanding Performance in All-Solid-State Asymmetrical Device Design*." ACS Applied Energy Materials, 1 (2018) 2802-2812.

[12] Huang, H., Liu, Q., Lu, B., Wang, X., & Hu, J. "*LaMnO3-diamond composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst for Zn-air battery*." Diamond and Related Materials 91 (2019) 199-206.

(SOFC-IV)", THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY,INC., (1995).

[23] Dodiya, N., & Varshney, D. "*Structural properties and Raman spectroscopy of rhombohedral* $La_{1-x}Na_xMnO_3$ *(0.075≤x≤0.15)*. Journal of Molecular Structure 1031 (2013) 104-109.

[24] Martín-Carrón, L., De Andres, A., Martínez-Lope, M. J., Casais, M. T., & Alonso, J. A. "*Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites*". Physical Review B, 66 (2002) 174303.

[25] Gnezdilov, V. P., Yeremenko, A. V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Güntherodt, G., Shiryaev, S. V, & Barilo, S. N. *Phonon Raman scattering in* $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ *(x= 0, 0.2, 0.3, 0.4, and 1.0)*. Low Temperature Physics, 29 (2003) 963-966.

[26] Gao, F., Chen, J., Farhoudi, M. M., Wang, X. L., & Dou, S. X. "*Structures, and far-infrared and Raman spectra of* $GdMn_{1-x}Co_xO_3$ *(x=0–1.0)*." Thin Solid Films 518 (2003) e24-e27.

[27] De Marzi, G., Popović, Z. V., Cantarero, A., Dohčević-Mitrović, Z., Paunović, N., Bok, J., & Sapiña, F. "*Effect of A-site and B-site substitution on the infrared reflectivity spectra of* $La_{1-y}A_y Mn_{1-x}B_xO_3$ *(A= Ba, Sr; B= Cu, Zn, Sc;* $0 < y \leq 0.3$*;* $0 \leq x \leq 0.1$*) manganites*." Physical Review B 68 (2003) 064302.

[28] Van Minh, N., Kim, S. J., & Yang, I. S. "*Effect of Ni on structure and Raman scattering of* $LaMn_{1-x}Ni_xO_{3+\delta}$." Physica B: Condensed Matter, 327(2003) 208-210.

[29] A. Ahmad, H. Bae, and I. Rhee. "*Silica-coated gadolinium-doped lanthanum strontium manganite nanoparticles for self-controlled hyperthermia applications.*" AIP Advances 8 (2018) 015108.

[30] S. Farhadi, F. Mahmoudi, M. M. Amini, M. Dusek, and M. Jarosova. "*Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type LaMnO3/Keggin-type polyoxometalate hybrid nanomaterials for fast and selective removal of cationic dyes from aqueous solutions.*" Dalton Transactions 46 (2017) 3252-3264.

[13] I. Alvarez-Serrano, C. Pico, and M. L. Veiga. "*Structural characterization, electric and magnetic behaviour of Zn-doped manganites*" Solid state sciences 6 (2004) 1321-1326.

[14] S. Hu, L., Tong, W., Zhu, H., & Zhang, Y. "*The effects of Jahn–Teller distortion changes on transport properties in* $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$." Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (2003) 2033.

[15] E. A. S. Patra, G. Gogoi, R. K. Sahu, and M. Qureshi. "Modulating the electronic structure of lanthanum manganite by ruthenium doping for enhanced photocatalytic water oxidation." Physical Chemistry Chemical Physics 19, no. 19 (2017): 12167-12174

[16] A. Arabi, M. Fazli, and M. H. Ehsani. "Synthesis and characterization of calcium-doped lanthanum manganite nanowires as a photocatalyst for degradation of methylene blue solution under visible light irradiation." Bulletin of Materials Science 41, no. 3 (2018): 77.

[17] Esmaili L., Gholizadeh A., "*Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26 (2019)1013-1026.

[18] A. Gholizadeh, and M. Beyranvand, "*Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of* $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ *nanoparticles*", Physica B: Physics of Condensed Matter, 584 (2020) 412079.

[19] Gholizadeh A., Tajabor N., "*Influence of N2- and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO2:Co transparent conducting films*", Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 162.

[20] Gong, F., Tong, W., Tan, S., & Zhang, Y. "*Large effect of small Zn doping on the electric and magnetic properties in* $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$". Physical Review B, 68 (2003) 174410.

[21] R.D. Shannon, "*Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*", Acta Crystallogr. A **32** (1976) 751–767

[22] M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, "*Proceedings of the fourth international symposium on SOLID OXIDE FUEL CELLS*

[31] Z. Sihaib, F. Puleo, G. Pantaleo, V. La Parola, José Luis Valverde, Sonia Gil, Leonarda Francesca Liotta, and Anne Giroir-Fendler. "*The Effect of Citric Acid Concentration on the Properties of* $LaMnO_3$ *as a Catalyst for Hydrocarbon Oxidation*." Catalysts 9 (2019) 226.

[32] N. Shamgani, A. Gholizadeh, "*Structural, magnetic and elastic properties of* $Mn_{0.3-x}Mg_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ *nanoparticles*", Ceramics International 45 (2019) 239–246.

[33] Thakur, P., Thakur, A., & Yadav, K. "*Study of variation in the band gap with concentration of* TiO_2*In* $(LaMnO_3)_{1-x}$*/* $(TiO2_x$ *(where x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) nanocomposites*." AIP Publishing LLC. 1728 (2016) 020414.

[34] T. Hamada, N., Sawada, H., & Terakura, K. "*Electronic Band Structures of* $LaMO_3$ *(M= Ti, V, Cr, Ni, Cu) in the Local Spin-Density Approximation In Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals.*" Springer, Berlin, Heidelberg 119 (1995) 95-105.

[35] Arima, T. H., & Tokura, Y. "*Optical study of electronic structure in perovskite-type* RMO_3 *(R= La, Y; M= Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).*" Journal of the Physical Society of Japan, 64 (1995) 2488-2501.

[36] M. Satpathy, S., Popović, Z. S., & Vukajlović, F. R. "*Density□functional studies of the electronic structure of the perovskite oxides:* $La_{1-x}Ca_xMnO_3$", Journal of applied physics, 79 (1996) 4555-4557.

[37] Kumar, S. R., Abinaya, C. V., Amirthapandian, S., & Ponpandian, N. "*Enhanced visible light photocatalytic activity of porous* $LaMnO_3$ *sub-micron particles in the degradation of rose bengal.*" Materials Research Bulletin 93 (2017) 270-281.